

## ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ НЕСТАЦИОНАРНЫМИ МЕТОДАМИ

*Трей М.Э., Фофанов Г.Л., Чернышов М.В., Половов И.Б., Ребрин О.И.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Расплавленные галогениды могут быть весьма эффективно использованы в качестве рабочих сред для электролитического получения и рафинирования тугоплавких редких металлов, в частности ванадия. Для разработки и оптимизации промышленных процессов получения ванадия из солевых расплавов необходимы сведения об электрохимических свойствах и поведении хлоридных соединений ванадия в подобных системах. Кроме технологической точки зрения, информация о кинетике электродных процессов необходима для проверки теоретических представлений о природе и механизмах гетерофазных электрохимических реакций.

В ходе настоящей работы электродные процессы с участием ионов ванадия в расплавах на основе  $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}$  изучены с помощью нестационарных электрохимических методов: хроноамперометрии, хронопотенциометрии, линейной, циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии. Все эксперименты проводили с помощью потенциостата/гальваностата Autolab 302N с модулем усилителя тока Booster 20A. Электрохимические измерения осуществляли, используя торцевые рабочие электроды, изготовленные из ванадия, вольфрама или стеклоуглерода, и хлорный электрод сравнения. Ванадийсодержащие электролиты готовили по оригинальной методике, основанной на хлорировании металлического ванадия с последующим поглощением паров хлоридов солевым расплавом. Полученные электролиты затем разбавляли вплоть до достижения необходимой концентрации ванадия и расплавляли в тиглях из стеклоуглерода или оксида бериллия. Электрохимические эксперименты проводили в интервале температур от 675 до 890 °C в расплавах с концентрацией ванадия до 3 мас. %.

Установлено, что восстановление ванадия из расплавов  $\text{VCl}_3\text{-(Na-K)Cl}_{\text{экв}}$  протекает в две стадии: процесс перезаряда  $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}$  предшествует реакции разряда ионов двухвалентного ванадия до металла  $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}$ . Обе реакции обратимы и контролируется диффузией ионов ванадия к поверхности электрода. Механизм электродного процесса не меняется до скоростей поляризации 200 мВ/с. Последующее увеличение скорости развертки потенциала приводит к смене лимитирующей процесс восстановления стадии – реакция контролируется как массоперено-

сом, так и замедленностью электрохимических актов разряда (смешанный режим). На основании электрохимических измерений определены коэффициенты диффузии ионов  $VCl_6^{4-}$  и  $VCl_6^{3-}$ , а также оценены константы скоростей электродных процессов. Нами также показано, что металлический вольфрам реагирует с ионами  $V(III)$  и не может быть использован в качестве рабочего электрода для изучения реакции перезаряда  $V^{3+} \leftrightarrow V^{2+}$ .

На основании проведенных экспериментов сделан вывод, что анодное растворение металлического ванадия ведет к образованию ионов ванадия (II), а кинетика процесса определяется диффузионным отводом продуктов реакции. Используя анод из стеклогуглерода, можно обратимо окислить комплексы  $V(II)$  до ванадия (III).

Анализ электродных процессов в ванадийсодержащих расплавов указывает на стабильность хлоридных электролитов, содержащих  $V(II)$  и  $V(III)$ , при отсутствии внешних воздействий. Нами определены условия образования хлоридных комплексов ванадия в различных степенях окисления и проанализировано влияние температуры и роста концентрации ванадия в расплаве на характер электродных процессов.

## **КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $Bi_2O_3$ С СЕРЕБРОМ И ЗОЛОТОМ**

*Чумилина Л.Г., Денисова Л.Т.*

Сибирский федеральный университет  
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

Соединения на основе оксида висмута благодаря целому ряду физических и химических свойств находят применение в различных областях техники. Свойства подобных материалов в значительной мере определяются как условиями синтеза, так и чистотой. Выращивание таких монокристаллов, как  $Bi_{12}SiO_{20}$  ведут методом Чохральского. Но из-за высокой агрессивности расплавов на основе  $Bi_2O_3$  возникает проблема выбора тигельного материала. Поэтому исследование контактного взаимодействия расплавов  $Bi_2O_3 - SiO_2$  с твердыми Ag, Au представляет как научный, так и практический интерес.

Смачивание твердых серебра и золота расплавами системы  $Bi_2O_3 - SiO_2$ , содержащих 90; 85,72; 70 мол. %  $Bi_2O_3$  изучали методом лежащей капли на воздухе при раздельном нагреве образца и подложки при  $T = T_{пл.образца}$ . Сплавы получали смешиванием порошков исходных компонентов с последующим сплавлением и изотермической выдержкой в тиглях из BeO. Фотоснимки капель, полученные фотоаппаратом Canon EOC 400 Digital, обрабатывали в графическом редакторе.